

Original document

New 2,6-di:subst. benzo:tri:fluoride derivs. - useful as components of liq. crystal media for electro-optical displays

Publication number: DE4338348

Publication date: 1994-05-26

Inventor: REIFFENRATH VOLKER (DE); PAUSCH AXEL (DE); SUERMANN JULIANE (DE); FINKENZELLER ULRICH DR (DE)

Applicant: MERCK PATENT GMBH (DE)

Classification:

- international: C07C25/18; C07C43/225; C07D213/26; C07D239/26; C09K19/12; C09K19/30; C09K19/34; C07C25/00; C07C43/00; C07D213/00; C07D239/00; C09K19/10; C09K19/30; C09K19/34; (IPC1-7): C07D237/08; C07D253/06; C07D303/02; C07D319/06; C07D405/08; C07D405/10; C07D521/00; C09K19/12; C09K19/14; C09K19/18; C09K19/20; C09K19/30; C09K19/34; C09K19/58; C07C22/08; C07C25/18; C07C39/42; C07C43/225; C07D213/24; C07D239/26; C07D285/12; C07D307/93; C07D309/30; C07D493/08; C09K19/06; G09F9/35; C07D311/00; C07D493/08

- european:

Application number: DE19934338348 19931110

Priority number(s): DE19934338348 19931110; DE19924238921 19921119

[View INPADOC patent family](#)

Report a data error here

Abstract of DE4338348

2,6-Di-subst. benzotrifluorides of formula (I) are claimed. MG1, MG2 = a mesogenic gp.; one of these gps. can also = halo, CN, NCS or R1; R1 = 1-18C alkyl or alkenyl (opt. subst. with at least one halo or CN, and opt. with 1 or 2 non-adjacent CH2 replaced by O, COO, OCO or S); L1 = F, CN or CF3. More specifically, MG1, MG2 = a gp. of formula -Z1-A1-(Z2-Z2)m-R2 (II); R2 = halo, NCS, CN, or opt. subst. alkyl or alkenyl as for R1; A1, A2 = 1,4-phenylene (opt. subst. with 1 or 2 F atoms or with 1 or 2 CH replaced by N), 1,4-cyclohexylene (opt. subst. with CN or with 1 or 2 CH2 replaced by O or S), thiadiazol-2,5-diyl, 1,4-bicyclo(2.2.2)octylene, etc... Z1, Z2 = COO, OCO, CH2O, OCH2, CH2CH2, =C- or a single bond; m = 0, 1 or 2. Pref., L1 = F. Pref., MG1 = R1 and MG2 = a gp. of formula (II) (cpds. (I1), or vice versa (cpds. (I2)). USE/ADVANTAGE - Used as components of liq. crystal (LC) media for electro-optical displays. Cpds. (I) produce very high biaxiality without markedly affecting the mesogenic phases.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide**Description of DE4338348**

[0001] Die Erfindung betrifft 2,6-disubstituierte Benzotrifluoride der Formel I,

[image - see original document]

wobei

MG<1> und MG<2> jeweils unabhängig voneinander einen mesogenen Rest, einer der Gruppen MG<1> und MG<2> auch Halogen, NCS oder einen Rest R<1>, worin

R<1> einen unsubstituierten oder mindestens einfach durch Halogen oder einfach durch Cyano substituierten Alkyl- oder Alkenylrest jeweils 1 bis 18 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH2-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO- oder -S- ersetzt werden können, und

L<1> F, Cl, CN oder CF3 bedeuten,

sowie deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.

[0002] Flüssigkristalle haben insbesondere im letzten Jahrzehnt Eingang in verschiedene technische Gebiete gefunden, in denen elektrooptische und Anzeigevorrichtungseigenschaften gefragt sind (z. B. in Uhren-, Taschenrechner- und Schreibmaschinenanzeige Anzeigevorrichtungen beruhen auf den dielektrischen Ausrichtungseffekten in den nematischen, cholesterischen und/oder smektischen der flüssigkristallinen Verbindungen, wobei - verursacht durch die dielektrische Anisotropie - die molekulare Langsachse der Verbindung eine bevorzugte Ausrichtung in einem angelegten elektrischen Feld einnimmt. Die üblichen Schaltzeiten bei diesen Anzeigevorrichtungen für viele andere potentielle Anwendungsgebiete von Flüssigkristallen zu lang. Dieser Nachteil macht sich insbesondere dann bemerkbar, wenn eine große Anzahl von Bildpunkten angesteuert werden muss. Die Herstellungskosten von Geräten, die größere Bildschirmflächen wie z. B. von Videogeräten sind dann im allgemeinen zu hoch.

[0003] Neben den nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen haben seit einigen wenigen Jahren in zunehmendem Masse auch aktive smektische Flüssigkristall-Phasen an Bedeutung gewonnen.

Stand der Technik

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 38 348 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 43 38 348.3
⑳ Anmeldetag: 10. 11. 93
㉑ Offenlegungstag: 26. 5. 94

⑤① Int. Cl.⁵:
C 07 C 22/08
C 07 D 239/26
C 07 D 213/24
C 07 D 285/12
C 07 D 307/93
C 07 D 309/30
C 07 D 493/08
C 09 K 19/06
G 09 F 9/35
C 07 C 25/18
C 07 C 39/42
C 07 C 43/225

DE 43 38 348 A 1

// C07D 521/00 (C07D 493/08,311:00) C07D 237/08,253/06,319/06,303/02,405/10,405/08,C09K 19/12,19/34,19/18,19/30,19/14, 19/20,19/58

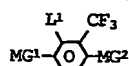
③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
19.11.92 DE 42 38 921.6

⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Reiffenrath, Volker, 64380 Roßdorf, DE; Pausch, Axel, 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Suermann, Juliane, 64297 Darmstadt, DE; Finkenzeller, Ulrich, Dr., 68723 Plankstadt, DE

⑤④ 2,6-Disubstituierte Benzotrifluoride

⑤⑦ Die Erfindung betrifft 2,6-disubstituierte Benzotrifluoride der Formel I,



(I)

wobei

MG¹ und MG² jeweils unabhängig voneinander einen mesogenen Rest einer der Gruppen MG¹ und MG²

auch

Halogen, -CN, -NCS oder einen Rest R¹,

R¹ einen unsubstituierten oder mindestens einfach durch Halogen oder einfach durch Cyano substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO- oder -S- ersetzt sein können,

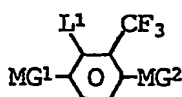
L¹ F, Cl, CN oder CF₃ bedeuten,

sowie deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.

DE 43 38 348 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft 2,6-disubstituierte Benzotrifluoride der Formel I,



(I)

wobei

MG¹ und MG² jeweils unabhängig voneinander einen mesogenen Rest, einer der Gruppen MG¹ und MG² auch Halogen, —CN, —NCS oder einen Rest R¹, worin

R¹ einen unsubstituierten oder mindestens einfach durch Halogen oder einfach durch Cyano substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch —O—, —CO—O—, —O—CO— oder —S— ersetzt sein können, und

L¹ F, Cl, CN oder CF₃ bedeuten,

sowie deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.

Flüssigkristalle haben insbesondere im letzten Jahrzehnt Eingang in verschiedene technische Gebiete gefunden, in denen elektrooptische und Anzeigevorrichtungs-Eigenschaften gefragt sind (z. B. in Uhren-, Taschenrechner- und Schreibmaschinenanzeigen). Diese Anzeigevorrichtungen beruhen auf den dielektrischen Ausrichtungseffekten in den nematischen, cholesterischen und/oder smektischen Phasen der flüssigkristallinen Verbindungen, wobei — verursacht durch die dielektrische Anisotropie — die molekulare Längsachse der Verbindungen eine bevorzugte Ausrichtung in einem angelegten elektrischen Feld einnimmt. Die üblichen Schaltzeiten bei diesen Anzeigevorrichtungen sind für viele andere potentielle Anwendungsgebiete von Flüssigkristallen zu lang. Dieser Nachteil macht sich insbesondere dann bemerkbar, wenn eine große Anzahl von Bildpunkten angesteuert werden muß. Die Herstellungskosten von Geräten, die größere Bildschirmflächen enthalten, wie z. B. von Videogeräten sind dann im allgemeinen zu hoch.

Neben den nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen haben seit einigen wenigen Jahren in zunehmendem Maße auch optisch aktive smektische Flüssigkristall-Phasen an Bedeutung gewonnen.

Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß die Verwendung ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einen Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (vgl. z. B. Lagerwall et al. "Ferroelectric Liquid Crystals for Displays", SID Symposium, October Meeting 1985, San Diego, Ca., USA). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für die obengenannten Anwendungsgebiete, z. B. über eine Matrixansteuerung, gut geeignet.

Für elektrooptische Schalt- und Anzeigeelemente benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektische Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein.

Zur Erzielung eines guten Kontrastverhältnisses in elektrooptischen Bauelementen ist eine einheitliche planare Orientierung der Flüssigkristalle nötig. Eine gute Orientierung in der S^{*}_A- und S^{*}_C-Phase läßt sich erreichen, wenn die Phasenfolge der Flüssigkristallmischung mit abnehmender Temperatur lautet:

Isotrop → N^{*} → S^{*}_A → S^{*}_C.

Voraussetzung ist, daß der Pitch (Ganghöhe der Helix) in der N^{*}-Phase sehr groß (größer als 10 µm) oder noch besser völlig kompensiert ist (siehe z. B. T. Matsumoto et al., p. 468—470, Proc. of the 6th Int. Display Research Conf., Japan Display, Sept. 30 — Okt. 2, 1986, Tokyo, Japan; M. Murakami et al., ibid. S. 344 — S. 347). Dies erreicht man, indem man zu der chiralen Flüssigkristallmischung, die in der N^{*}-Phase z. B. eine linksdrehende Helix aufweist, einen weiteren optisch aktiven Dotierstoff, der eine rechtsdrehende Helix induziert, in solchen Mengen hinzugibt, daß die Helix gerade kompensiert wird.

Oberflächenstabilisierte, ferroelektrische Flüssigkristalle orientieren sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes entsprechend der Kopplung der Spontanpolarisation (P_s) und des angelegten elektrischen Feldes.

Materialien mit hohen P_s-Werten schalten in der Regel schneller und werden daher meist bevorzugt.

In einer Multiplexanzeige dagegen kann eine hohe Spontanpolarisation zu einer Reduktion der Bistabilität führen. Materialien mit hohen P_s-Werten neigen zu "Halbgespreizten" Zuständen (J. E. MacLennan et al., 1990, Liq. Cryst. 7, 753), die in der Regel keine Extinktion zwischen gekreuzten Polarisationen aufweisen.

Materialien mit niedrigen P_s-Werten weisen ein Minimum der Pulsweite als Funktion der Ansteuerspannung (τ-V) auf, da die Kopplung zwischen dem elektrischen Feld und der dielektrischen Anisotropie die Kopplung bei höherer Spannung dominiert.

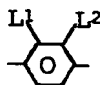
Multiplex-Schemata mit hohen Kontrastverhältnissen können aufgrund dieses "anormalen" Schaltverhaltens hergestellt werden. Idealerweise sollte das Minimum der τ-V-Kurve bei möglichst niedrigen Spannungen und kurzen Zeiten liegen.

Dazu werden nach M. J. Towler et al., 1992, Liq. Cryst. 1992, Vol. 11, No. 3, 365—371 Materialien mit großen Werten der dielektrischen Biaxialität benötigt.

Es besteht demnach ein Bedarf an ferroelektrischen Materialien, welche eine hohe dielektrische Biaxialität aufweisen. Ein erster Aspekt der Erfindung war es, ferroelektrische Materialien mit hohen Werten der dielektrischen Biaxialität zu finden.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch Bereitstellung von ferroelektrischen Materialien welche

- a) ein achirales Basismaterial mit einer breiten S_C -Phase, 5
 b) einen chiralen Dotierstoff und
 c) ein Material, welches eine hohe Biaxialität induziert, enthaltend mindestens eine mesogene Verbindung, welche eine 2,3-disubstituierte 1,4-Phenylengruppe der Formel



aufweist, 15
 worin L^1 die angegebene Bedeutung besitzt und L^2 einen von L^1 jeweilig verschiedenen Rest, ausgewählt aus der Gruppe F, Cl, CF_3 , CN, OCF_3 .

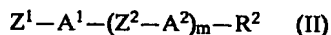
Es wurde weiterhin gefunden, daß 2,6-disubstituierte Benzotrifluoride der Formel I eine sehr hohe Biaxialität herbeiführen ohne dabei die mesogenen Phasen stark zu beeinflussen. 20

J. C. Jones und E. P. Raynes, 1991, Liq. Cryst. 11, 199—217 beschreiben ferroelektrische Medien, welche relativ hohe Werte der Biaxialität aufweisen und aus 2,3-Difluorterphenyle bestehen.

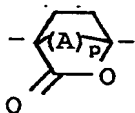
Es findet sich dort auch kein Hinweis, daß Verbindungen die einen 2,3-disubstituierten 1,4-Phenylring mit unterschiedlichen Substituenten eine hohe Biaxialität erzeugen ohne dabei die mesogenen Phasen stark zu beeinflussen. 25

Gegenstand der Erfindung sind daher die 2,6-disubstituierten Benzotrifluoride der Formel I.
 Bevorzugte Ausführungsformen sind:

- a) Benzotrifluoride, worin 30
 MG^1 und MG^2 jeweils unabhängig voneinander einen Rest der Formel II bedeuten,



wobei 35
 R^2 Halogen, NCS, CN oder einen unsubstituierten oder mindestens einfach durch Halogen oder einfach durch Cyano substituierten Alkyl oder Alkylrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-CO-O-$, $-OCO-$ oder $-S-$ ersetzt sein können,
 A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch 1 bis 2 Fluoratome substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH -Gruppen durch N ersetzt sein können, oder unsubstituiertes 40
 oder durch eine Cyanogruppe substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch O oder S ersetzt sein können, Thiadiazol-2,5-diyl, 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylen, oder eine Gruppe der Formel



bzw. deren Spiegelbild, 45
 worin

$A = -CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$ oder $-CH_2CH_2-$, und

$p = 0$ oder 1 bedeuten,

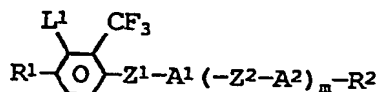
Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2CH_2-$, 55
 $-C \equiv C-$ oder eine Einfachbindung und

$m = 0, 1$ oder 2

bedeuten;

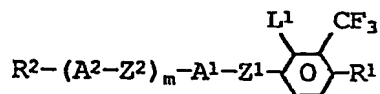
- b) Benzotrifluoride, worin L^1 F bedeutet; 60

- c) Benzotrifluoride der Formel II,



(II)

worin R^1 , R^2 , L^1 , A^1 , A^2 , Z^1 und m die angegebene Bedeutung besitzen;
d) Benzotrifluoride der Formel I2,



worin R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , Z^1 , Z^2 , L^1 und m die angegebene Bedeutung besitzen.

e) Benzotrifluoride der Formeln I, I1 oder I2, worin mindestens eine der Gruppen A^1 und A^2 ausgewählt ist aus den Formeln 1 bis 6:



1



2



3



4

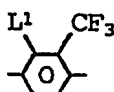


5



6

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind flüssigkristalline Medien enthaltend mindestens zwei flüssigkristalline Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung enthält, welche ein Strukturelement der Formel III aufweist



(III)

worin L^1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt, insbesondere

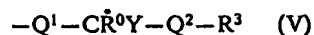
worin L^1 F bedeutet, oder ein

flüssigkristallines Medium, welches mindestens ein 2,6-disubstituiertes Benzotrifluorid der Formel I enthält.

Ein weiterer Gegenstand sind elektrooptische Anzeigen enthaltend ein solches flüssigkristallines Medium.

Weiterhin bevorzugte Ausführungsformen sind:

f) Chirale Benzotrifluoride der Formel I, wobei einer der Reste R^1 und R^2 einen Rest der Formel IV bedeutet,



worin

Q^1 und Q^2 eine C_{1-8} -Alkylengruppe worin auch eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ so ersetzt sein können, daß zwei Heteroatome nicht benachbart sind,

R^0 H oder eine von Y verschiedene C_{1-6} -Alkylgruppe,

Y CH_3 , Halogen, CF_3 , CF_2H , CH_2F oder CN,

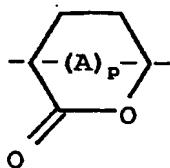
R^3 C_{1-6} -Alkyl,

C^* ein chirales Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten

bedeuten,

wobei die Gruppen R^0 , Y und $-Q^2 - R^3$ jeweils voneinander verschieden sind;

h) chirale Benzotrifluoride der Formel I, wobei Gruppe A^1 einen Rest der Formel V bedeutet,



(v)

5

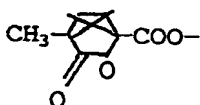
worin

 Q^1, Q^2 und R^3 die angegebene Bedeutung besitzen, und $A = -CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$ oder $-CH_2CH_2-$, vorzugsweise $-C(CH_3)_2-$, und p 0 oder 1, vorzugsweise 1
bedeuten.

10

Insbesondere bevorzugt sind solche chiralen Verbindungen der Formel I, welche eine terminale Gruppe der Formel

15



20

aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getiltete smektische flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I, insbesondere ein ferroelektrisches flüssigkristallines Medium enthaltend

25

– eine achirale smektische Komponente S, welche mindestens eine achirale smektische flüssigkristalline Verbindung enthält, und

30

– eine chirale Komponente D enthaltend mindestens einen chiralen Dotierstoff,

wobei eine achirale Verbindung eine Verbindung der Formel I ist.

Gegenstand der Erfindung sind ferner elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten, insbesondere solche Flüssigkristall-, Schalt- und Anzeigevorrichtung enthaltend ein ferroelektrisches flüssigkristallines Medium, Trägerplatten, Elektroden, mindestens eine Orientierungsschicht sowie gegebenenfalls zusätzliche Hilfsschichten, wobei das ferroelektrische Medium enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I ein Medium nach Anspruch 7 darstellt.

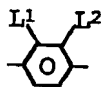
35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektrooptische Anzeigen basierend auf der SSFLC-Technologie mit verbesserter Multiplexierbarkeit und hohem Kontrast enthaltend ferroelektrische Medien mit einer Phasenabfolge $I \rightarrow Ch \rightarrow S_A \rightarrow Sc^*$ und einer Spontanpolarisation zwischen 0.5 und $8 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$, wobei das ferroelektrische Medium besteht aus:

40

- einer achiralen smektischen Komponente S mit einer Phasenabfolge $I \rightarrow N \rightarrow Sc$, $I \rightarrow S_A \rightarrow Sc$ oder $I \rightarrow N \rightarrow S_A \rightarrow Sc$ enthaltend mindestens eine achirale, smektische Verbindung,
- einer chiralen Komponente D enthaltend mindestens einen stäbchenförmigen chiralen Dotierstoff, und
- einem mesogenen Material B, welches eine hohe Biaxialität induziert, enthaltend mindestens eine mesogene Verbindung, welche eine 2,3-disubstituierte 1,4-Phenylengruppe der Formel

45



50

aufweist, wobei die beiden lateralen Substituenten L^1 und L^2 voneinander verschieden sind und ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus:

55

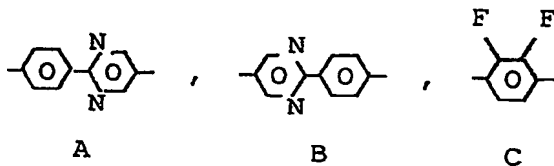
F, Cl, CF_3 , CN und OCF_3 .

Dabei sind solche elektrooptischen Anzeigen bevorzugt, worin

60

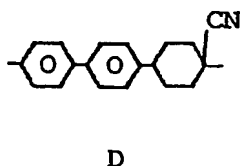
- mindestens eine Verbindung der achiralen Komponente S ein Strukturelement ausgewählt aus den Formeln A bis C aufweist,

65



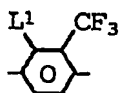
und/oder

10 b) mindestens eine Verbindung der chiralen Komponente D ein Strukturelement der Formeln A, B, C oder D aufweist:



und/oder

20 c) mindestens eine Verbindung der Komponente B ein Strukturelement der Formel



30 aufweist.

Insbesondere bevorzugt sind solche elektrooptischen Anzeigen, welche 60—99%, vorzugsweise 80—95% Komponente S,

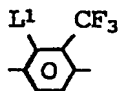
0,1—10%, vorzugsweise 0,2 bis 1,5% Komponente D, und

35 5—40%, vorzugsweise 8 bis 20% Komponente B, enthalten.

Der Begriff mesogene Gruppe ist dem Fachmann geläufig (z. B. H. Kelker, H. Hatz, Handbook of Liquid Crystals) und steht für einen sogenannten "rod-like"-Rest bestehend aus Ringgliedern, ggf. Brückengliedern und Flügelgruppen.

Vor- und nachstehend haben R¹, R², R³, R⁰, Y, L¹, A¹, A², A, Q¹, Q², W, Y, X, X¹, Z¹, Z², MG¹, MG², m und p die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

PhLCF3 bedeutet vor- und nachstehend eine Gruppe der Formel



Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend insbesondere Verbindungen der Teilformeln Ia bis It:

| | | |
|--|----|----|
| $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-A}^1\text{-R}^2$ | Ia | |
| $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-Z}^1\text{-A}^1\text{-R}^2$ | Ib | |
| $R^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ic | 5 |
| $R^2\text{-A}^1\text{-Z}^1\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Id | |
| $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-A}^1\text{-A}^2\text{-R}^2$ | Ie | |
| $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-Z}^1\text{-A}^1\text{-A}^2\text{-R}^2$ | If | 10 |
| $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-A}^1\text{-Z}^2\text{-A}^2\text{-R}^2$ | Ig | |
| $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-Z}^1\text{-A}^1\text{-Z}^2\text{-A}^2\text{-R}^2$ | Ih | 15 |
| $R^2\text{-A}^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ii | |
| $R^2\text{-A}^2\text{-A}^1\text{-Z}^1\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ij | 20 |
| $R^2\text{-A}^2\text{-Z}^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ik | |
| $R^2\text{-A}^2\text{-Z}^1\text{-A}^1\text{-Z}^1\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Il | |
| $R^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1\text{-R}^2$ | Im | 25 |
| $R^2\text{-A}^1\text{-Z}^1\text{-PhLCF}_3\text{-A}^1\text{-R}^2$ | In | |
| $R^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-Z}^1\text{-A}^1\text{-R}^2$ | Io | |
| $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-A}^1\text{-A}^2\text{-A}^2\text{-R}^2$ | Ip | 30 |
| $R^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-A}^1\text{-A}^2\text{-R}^2$ | Iq | |
| $R^2\text{-A}^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-A}^1\text{-R}^2$ | Ir | |
| $R^2\text{-A}^2\text{-A}^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Is | 35 |
| $R^2\text{-A}^2\text{-A}^1\text{-PhLCF}_3\text{-Z}^1\text{-A}^1\text{-R}^2$ | It | |

Darunter sind diejenigen der Formel Ia, Ic, Ii, Ij und Im besonders bevorzugt.

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit verzweigten Flügelgruppen R^1 können von Bedeutung sein. Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als zwei Kettenverzweigungen. R^1 ist vorzugsweise eine geradkettige Gruppe oder eine verzweigte Gruppe mit nicht mehr als einer Kettenverzweigung.

Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), tert.-Butyl, 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 5-Methylhexyl, 2-Propylpentyl, 6-Methylheptyl, 7-Methyloctyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl.

Der Rest R^1 und insbesondere auch der Rest R^2 kann auch ein optisch aktiver organischer Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sein.

R^1 und R^2 bedeuten vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 15 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Alkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, d. h. Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl. Diese Gruppen können geradkettig oder verzweigt sein, wobei geradkettige Alkylgruppen bevorzugt sind. R^2 bedeutet jedoch auch bevorzugt Methyl oder verzweigtes Alkyl mit einer Methylverzweigung, z. B. iso-Propyl.

Z^1 ist vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung.

m ist vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1

L^1 ist vorzugsweise F, Cl oder CF_3 insbesondere

A ist vorzugsweise $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Teilformeln Ia1 bis It3

| | | |
|----|--|-----|
| | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-R}^2$ | Ia1 |
| 5 | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-R}^2$ N | Ia2 |
| 10 | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-R}^2$ N | Ia3 |
| | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-C}\equiv\text{C-}\langle\text{O}\rangle\text{-R}^2$ | Ib1 |
| 15 | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-R}^2$ | Ib2 |
| | $R^2\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ic1 |
| 20 | $R^2\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ N | Ic1 |
| 25 | $R^2\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ic3 |
| | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-R}^2$ | Ie1 |
| 30 | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-R}^2$ | Ie2 |
| | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-R}^2$ | Ie3 |
| 35 | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-R}^2$ N | Ie4 |
| 40 | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-R}^2$ N | Ie4 |
| | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-C}\equiv\text{C-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-R}^2$ | If1 |
| 45 | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-C}\equiv\text{C-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-R}^2$ | If2 |
| | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-R}^2$ | If3 |
| 50 | $R^1\text{-PhLCF}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-R}^2$ | If4 |
| | $R^2\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ii1 |
| 55 | $R^2\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ii2 |
| | $R^2\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ | Ii3 |
| 60 | $R^2\text{-}\langle\text{H}\rangle\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ N | Ii4 |
| 65 | $R^2\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-PhLCF}_3\text{-R}^1$ N | Ii5 |

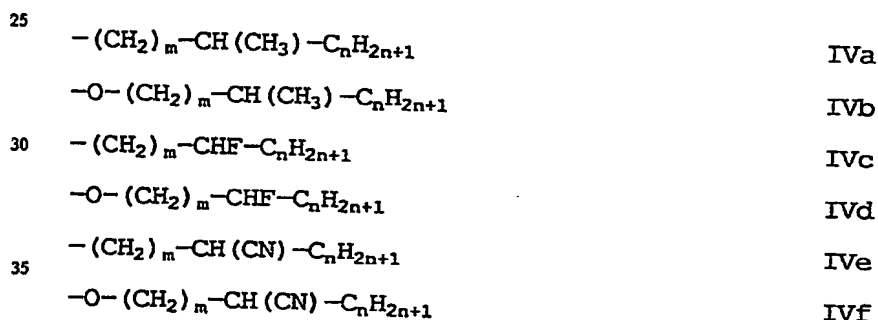
| | | |
|---|-----|----|
| $R^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PhLCF}_3-R^1$ | Ij1 | |
| $R^2-\text{C}_6\text{O}_4-\text{C}_6\text{O}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PhLCF}_3-R^1$ | Ij2 | |
| $R^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{O}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PhLCF}_3-R^1$ | Ij3 | 5 |
| $R^2-\text{C}_6\text{O}_4-\text{C}_6\text{O}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PhLCF}_3-R^1$ | Ij4 | |
| $R^2-\text{C}_6\text{O}_4-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | Im1 | 10 |
| $R^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | Im2 | |
| $R^2-\text{C}_6\text{O}_4-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4-R^2$ | Im3 | 15 |
| $R^2-\text{C}_6\text{O}_4\text{N}_2-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4-R^2$ | Im4 | 20 |
| $R^2-\text{C}_6\text{O}_4\text{N}_2-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | Im5 | 25 |
| $R^2-\text{C}_6\text{O}_4-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{O}_4\text{N}_2-R^2$ | Im6 | 30 |
| $R^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{O}_4\text{N}_2-R^2$ | Im7 | |
| $R^1-\text{C}_6\text{O}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | In1 | 35 |
| $R^1-\text{C}_6\text{O}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4-R^2$ | In2 | |
| $R^1-\text{C}_6\text{O}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4-R^2$ | In3 | 40 |
| $R^1-\text{C}_6\text{O}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | In4 | |
| $R^1-\text{C}_6\text{O}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | In5 | 45 |
| $R^1-\text{C}_6\text{O}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PhLCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4-R^2$ | In6 | |
| $R^2-\text{C}_6\text{O}_4-\text{PhLCF}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | Io1 | 50 |
| $R^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PhLCF}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | Io2 | |
| $R^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PhLCF}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{O}_4-R^2$ | Io3 | 55 |

60

65



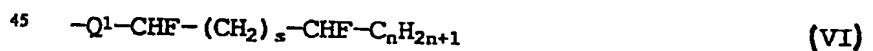
Bevorzugte chirale Reste der Formel IV sind diejenigen der Formeln IVa bis IVf:



worin jeweils

m 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 2, und
n 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 10,
bedeuten.

Weitere bevorzugte chirale Reste R^2 sind die Reste der Formeln VI bis VII:



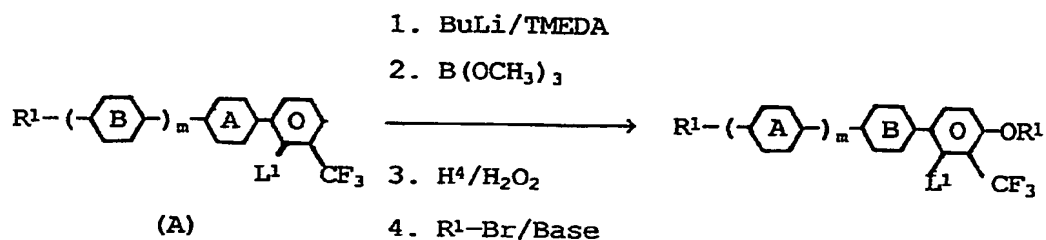
worin

s 0 bis 6, und
n 1 bis 10 bedeuten.

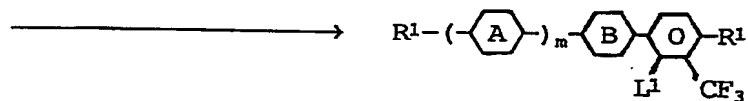
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Verbindungen der Formel I werden z. B. gemäß Schema 1 hergestellt:

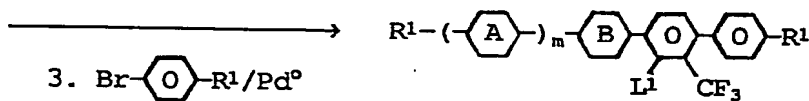
Schema 1



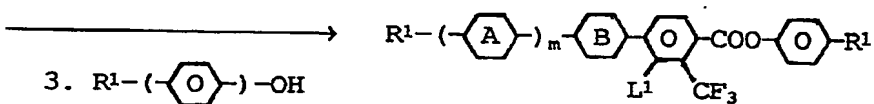
1. BuLi/KO-t-Bu
2. R¹-J/DMPU



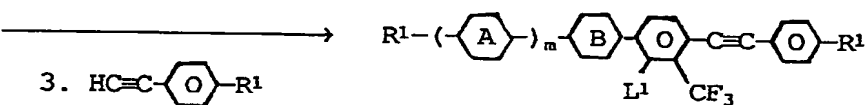
1. BuLi/TMEDA
2. B(OCH₃)₃/H⁺



1. BuLi/TMEDA
2. CO₂



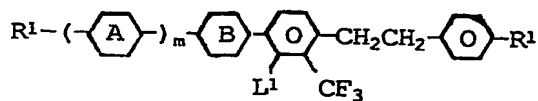
1. BuLi/TMEDA
2. J₂



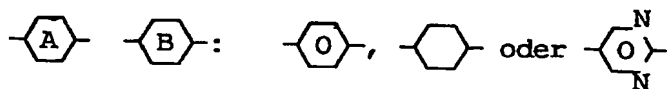
3. HC≡C-O-R¹

Pd^{II}-Kat

CuJ

↓ H₂

Legende

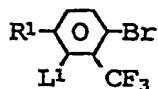


m: 0, 1 oder 2

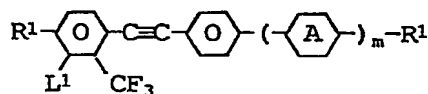
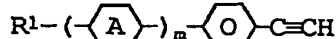
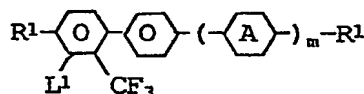
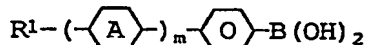
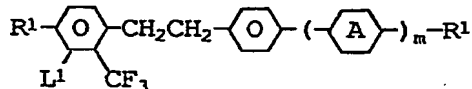
DMPU: Dimethylpropylenharnstoff

Die Verbindungen der Formel II werden z. B. gemäß Schema 2 hergestellt:

Schema 2

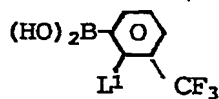
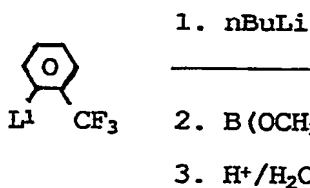
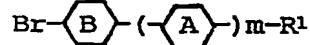
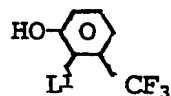
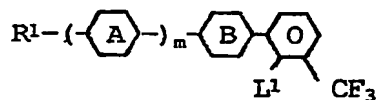


(B)

Pd^{II}-Kat↓ H₂

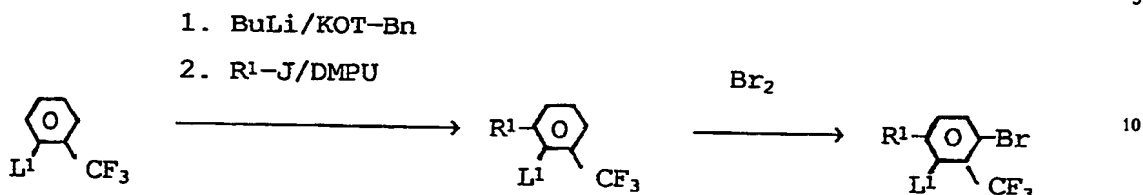
Die im Schema 1 benötigten Ausgangsstoffe der Formel (A) sind neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.
Sie werden gemäß Schema 3 hergestellt:

Schema 3

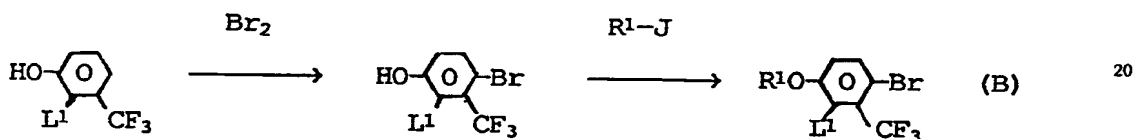
H₂O₂Pd⁰-Kat

Die in Schema 2 benötigten Ausgangsverbindungen der Formel (B) sind neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung und werden gemäß Schema 4 und Schema 5 hergestellt:

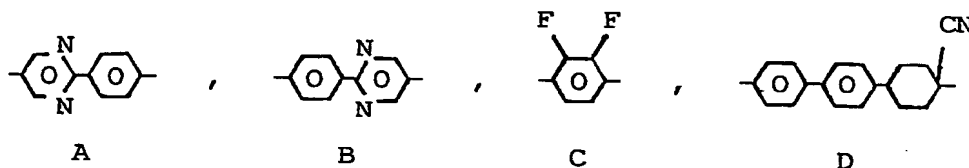
Schema 4



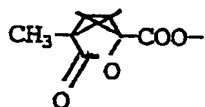
Schema 5



Die erfindungsgemäßen Medien enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Verbindungen der Formel I. Die erfindungsgemäßen ferroelektrischen Medien enthalten vorzugsweise eine achirale smektische Komponente S mit mindestens einer achiralen smektischen Verbindung, eine chirale Komponente D ist mindestens ein chiraler Dotierstoff und zusätzlich eine Komponente B, welche eine hohe Biaxialität erzeugt, wobei mindestens eine Verbindung der Komponente B eine Verbindung der Formel I ist. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Die Chiralität beruht vorzugsweise teilweise oder vollständig auf chiralen Verbindungen, welche ein Strukturelement der Formeln A, B, C oder D aufweisen:



Diese Phasen enthalten vorzugsweise eine oder zwei chirale Verbindungen, wobei der chirale Rest einem Rest der Formel IV entspricht oder eine Gruppe der Formel



aufweist. Falls chirale Verbindungen der Formel I zum Einsatz kommen, eignen sich neben den reinen optischen Antipoden auch Gemische mit einem Enantiomerenüberschuß. Die oben erwähnten weiteren Komponente(n) der achiralen Basismischung können 50 bis 95%, vorzugsweise 80 bis 95%, der Basismischung ausmachen.

Die Verbindungen der Formel I können auch als Komponenten flüssigkristalliner Phasen verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Verbindungen der Formel I mit negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstante ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$, wobei ϵ_{\parallel} die Dielektrizitätskonstante entlang der Moleküllängsachse und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeuten) werden in einem elektrischen Feld mit ihren Moleküllängsachsen senkrecht zur Feldrichtung ausgerichtet. Dieser Effekt ist bekannt und wird zur Streuung der optischen Transparenz in verschiedenen Flüssigkristallanzeigen ausgenutzt, so z. B. in Flüssigkristallzellen vom Lichtstreuungstyp (dynamische Streuung), vom sogenannten DAP-Typ (Deformation aufgerichteter Phasen) oder vom Gast/Wirt-Typ (guest host interaction).

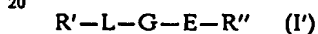
Der ECB-Effekt (electrically controlled birefringence) oder auch DAP-Effekt (Deformation aufgerichteter Phasen) wurde erstmals 1971 beschrieben (M. G. Schieckel und K. Fahrnschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912). Es folgten Arbeiten von J. F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) und G. Labrunie und J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869).

Die Arbeiten von J. Robert und F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) und H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) haben gezeigt, daß flüssigkristalline Phasen hohe Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten K_3/K_1 , hohe Werte für die optische Anisotropie A_n und Werte für die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ Werte $-0,5$ und -5 aufweisen müssen, um für hochinformativ

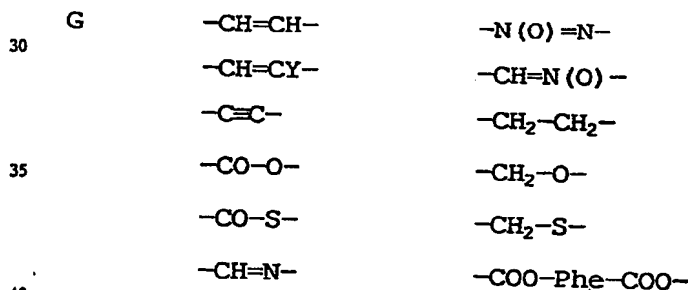
5 Anzeigeelemente basierend auf dem ECB-Effekt, eingesetzt werden zu können.
Auf dem ECB-Effekt basierende elektrooptische Anzeigeelemente weisen eine homöotrope Randerorientierung auf, d. h. die flüssigkristalline Phase hat eine negative dielektrische Anisotropie.

Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den smektischen oder smekto-genen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl oder Cyclohexylester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbenen, Benzylphenylether, Tolanen und substituierten Zimtsäuren. Auf den achiralen Verbindungen dieses Typs basiert die smektische Komponente S.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel I' charakterisieren,



worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,



oder eine C—C-Einfachbindung,

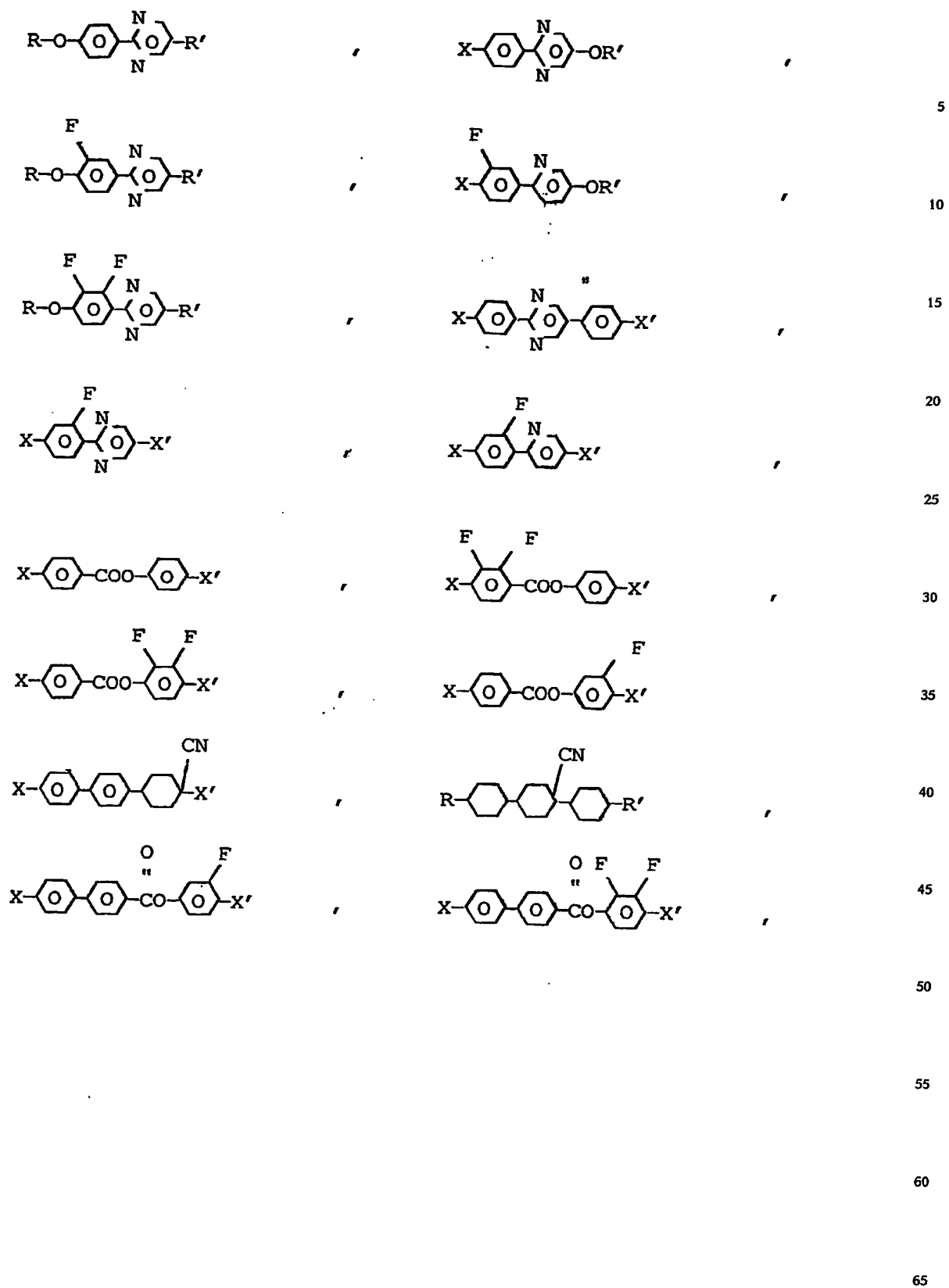
Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder —CN, und

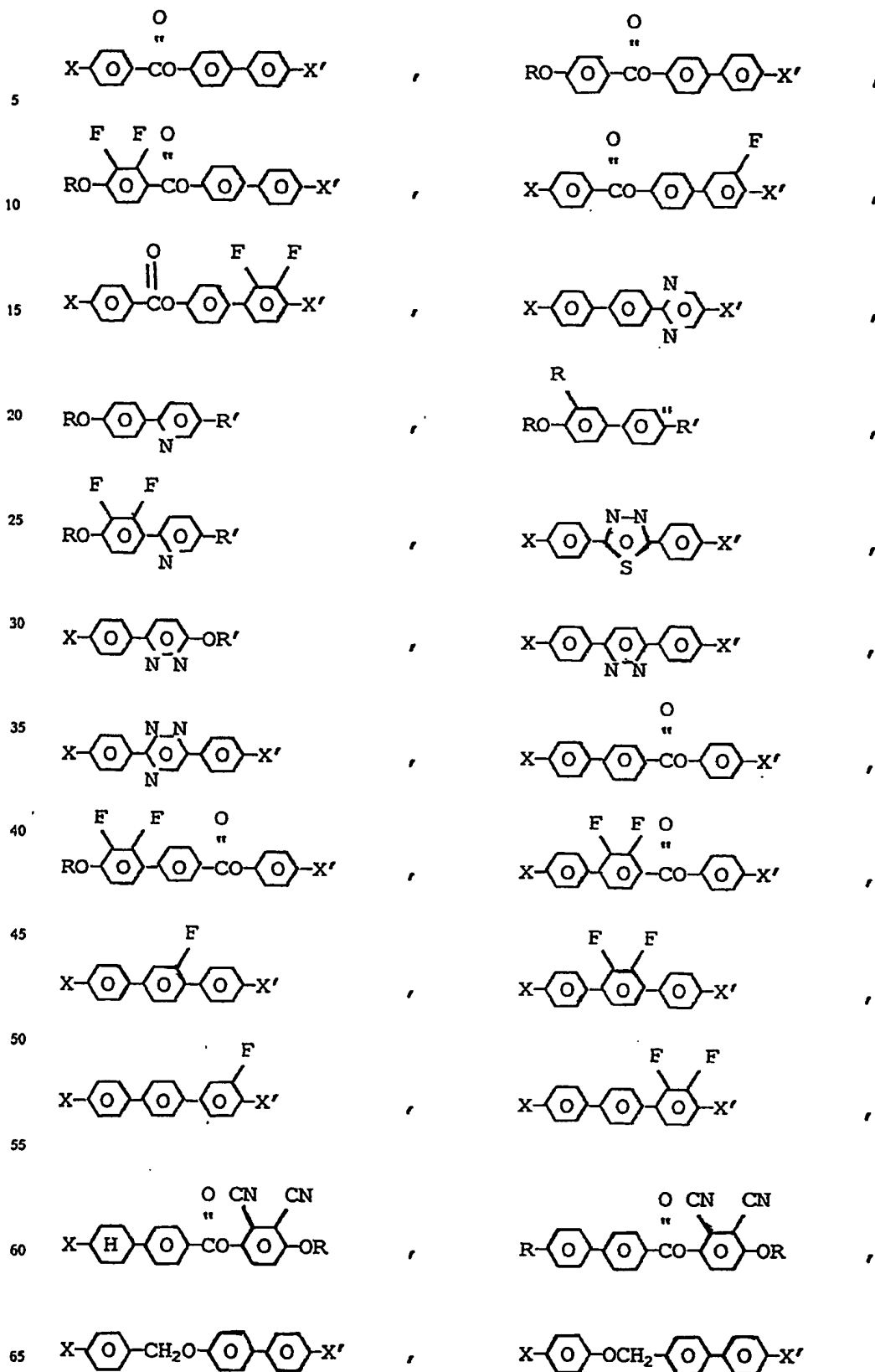
R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl oder Alkoxy-carbonyloxy mit 1 bis 18, vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch F—CF₃, —OCF₃ oder CN bedeutet.

Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' jeweils Alkyl- oder Alkoxygruppen mit unterschiedlicher Kettenlänge, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in der Regel mehr als 12 beträgt, vorzugsweise 12 bis 20, insbesondere 13 bis 18 ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 8 bis 20%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1—40, vorzugsweise 0,5—10% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

Als weitere Mischungskomponenten der Komponente S werden vorzugsweise Verbindungen der folgenden Formeln verwendet.





worin R und R' jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 5 bis 18 C-Atomen und X und X' jeweils unabhängig

voneinander Alkyl, Alkoxy, Polyfluoralkyl oder Polyfluoralkoxy mit 5 bis 18 C-Atomen bedeuten.

Vorzugsweise enthalten die ferroelektrischen Medien 0,01 bis 1,5% einer oder mehrerer der obengenannten Verbindungen, worin eine der Gruppen X und X' Polyfluoralkyl oder Polyfluoralkoxy der Formel $-(CH_2)_o-CF_2p+1$ mit o 0 bis 4 und p 1 bis 12 bedeutet (deren Herstellung z. B. in EP 0 300 009 oder EP 0 360 521 beschrieben ist).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen, insbesondere vom SSFLC-Typ in der Chevron- oder "Bookshelf"-Geometrie verwendet werden können.

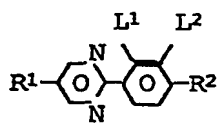
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Fp. = Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 , L^2 und L^3 .

| Code für R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , L^3 | R^1 | R^2 | L^1 | L^2 | L^3 |
|---|----------------|----------------|-------|-------|-------|
| nm | C_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | H | H | H |
| nOm | C_nH_{2n+1} | OC_mH_{2m+1} | H | H | H |
| nO.m | OC_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | H | H | H |
| nOOm | OC_2H_{2n+1} | OC_mH_{2m+1} | H | H | H |
| nF | C_nH_{2n+1} | F | H | H | H |
| nOF | OC_nH_{2n+1} | F | H | H | H |
| nCl | C_nH_{2n+1} | Cl | H | H | H |
| nOmFF | C_nH_{2n+1} | OC_mH_{2m+1} | F | F | H |
| nmF | C_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | F | H | H |

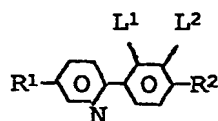
Tabelle A

5



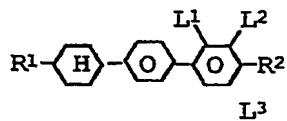
PYP

10



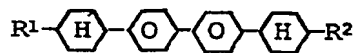
PYRP

15



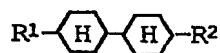
BCH

20



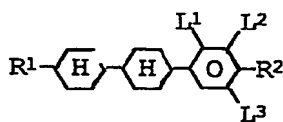
CBC

25



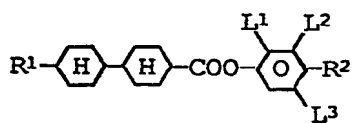
CCH

30



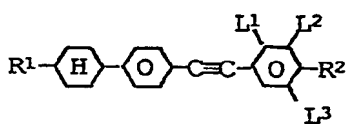
CCP

35



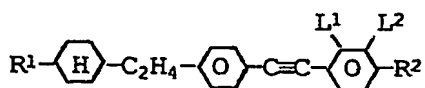
CP

40



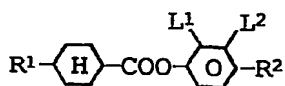
CPTP

45



CEPTP

50

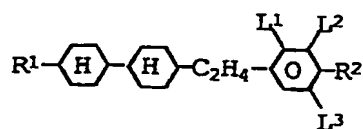


D

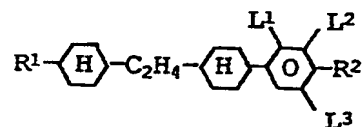
55

60

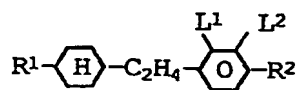
65



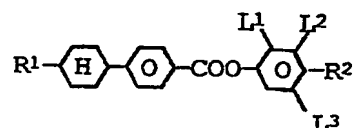
ECCP



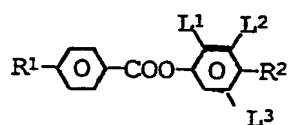
CECF



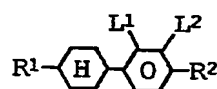
EPCH



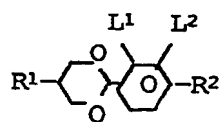
HP



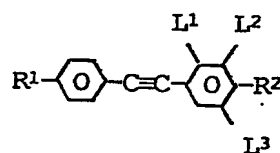
ME



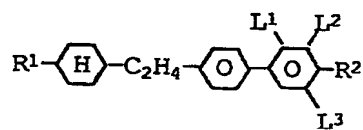
PCH



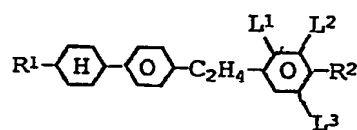
PDX



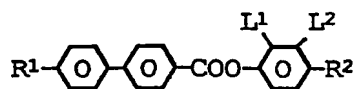
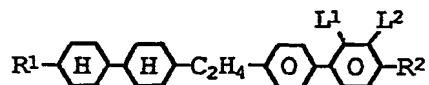
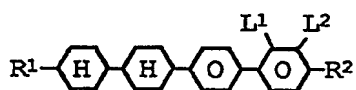
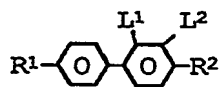
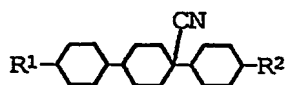
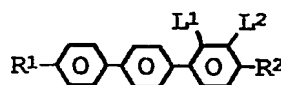
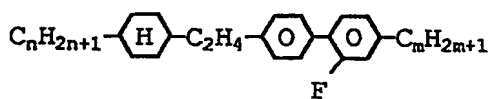
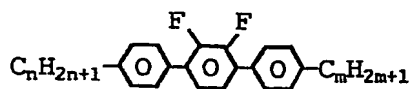
PTP

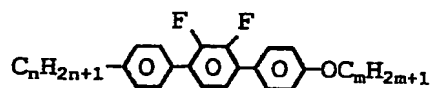


BECH

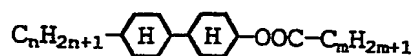
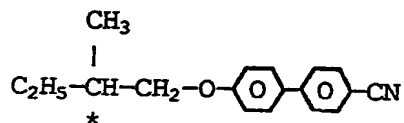


EBCH

**MB****CPC****CCEB****CCB****B****BCN****T****Tabelle B:****Inm****T-nFFm**

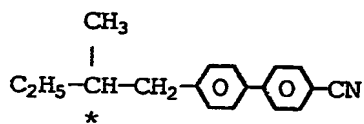
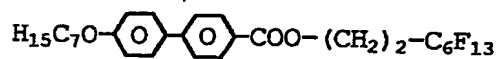
**T-nFFOm**

5

**C-nm****C15**

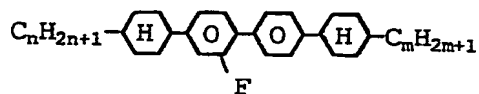
10

15

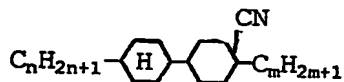
**CB15****CHF1**

20

25

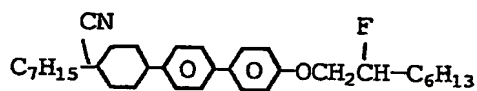
**CBC-nmF**

30

**CCN-nm**

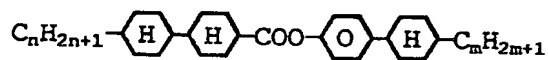
35

40

**IS-4006**

45

50

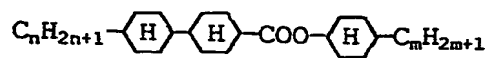
**CCPC-nm**

55

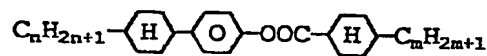
60

65

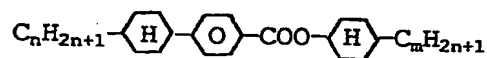
DE 43 38 348 A1



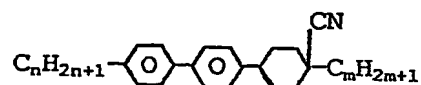
CH-nm



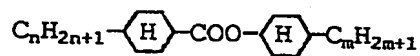
HD-nm



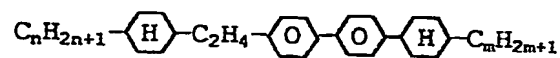
HH-nm



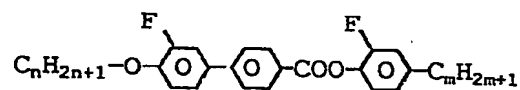
NCB-nm



OS-nm

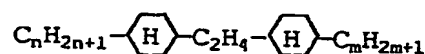


ECBC-nm



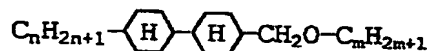
MBnOFmF

DE 43 38 348 A1



ECCH-nm

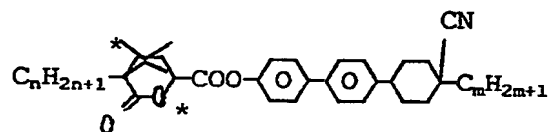
5



10

CCH-n1Em

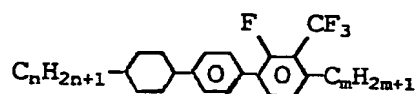
15



20

Val-NCB-nm

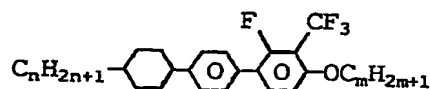
25



30

BCH-nmF'CF3

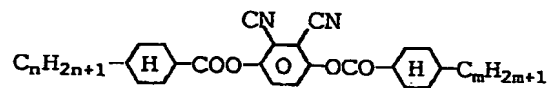
35



40

BCHnOmF'CF3

45



50

HPH-nmNN

55

Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an. Ps: Spontanpolarisation ($n\text{Ccm}^{-2}$), T: Pulsweite (μs).

60

65

Beispiel 1

2-Fluor-3-trifluormethylphenylboronsäure (A)

5 Ansatz:

| | |
|-----------------------------|------------|
| 50 g 2-Fluorbenzotrifluorid | ≈ 0,30 mol |
| 201 ml n-BuLi | ≈ 0,33 mol |
| 41 ml Trimethylborat | ≈ 0,36 mol |
| 250 ml THF | |

10

Ein Gemisch aus 2-Fluorbenzotrifluorid, Trimethylborat und THF wird mit n-BuLi versetzt. Nach Aufwärmen wird das Reaktionsgemisch mit Essigsäure und HCl angesäuert, die organische Phase abgetrennt, gewaschen, getrocknet und einrotiert.
Ausbeute: 58,5 ± 94%.

15

Beispiel 2

20 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-3-trifluormethylbiphenyl (B)

Ansatz:

| | |
|---|--|
| 29,1 g (A) | |
| 31 g p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-brombenzol | |
| 220 ml Toluol | |
| 100 ml Ethanol | |
| 2,2 g Pd ⁰ -Kat → 3 g | |
| 120 ml 2 mol Na ₂ CO ₃ -Lsg | |

30

Die Komponenten werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und 5 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das reine Produkt.

35

Beispiel 3

4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-3-trifluormethylbiphenyl-4-ol (C)

Ansatz:

| | |
|--|-------------|
| 10,0 g (B) | ≈ 0,025 mol |
| 4,3 ml TMEDA | ≈ 0,028 mol |
| 17,1 ml n-BuLi | ≈ 0,028 mol |
| 3,1 ml Trimethylborat | ≈ 0,028 mol |
| 30 ml n-Hexan abs. | |
| 7,7 ml H ₂ O ₂ (30%ig) | ≈ 0,075 mol |

40

45

(B) und TMEDA werden in trockenem n-Hexan gelöst und bei ca. +10°C das BuLi unter Eis/MeOH-Kühlung zugetropft, dann auf Raumtemperatur ansteigen lassen. Das Reaktionsgemisch wird dann nach 1/2 h auf 0°C abgekühlt und das Trimethylborat zugetropft. Dann wird die Suspension mit H₂O versetzt und mit Eisessig angesäuert und bei +30°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT geführt.

50

Beispiel 4

55

4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-3-trifluormethyl-4-ethoxybiphenyl

Ansatz:

| | |
|--------------------------------------|------------|
| 2,6 g (C) | ≈ 6,4 mmol |
| 0,6 Iodethan | ≈ 7,4 mmol |
| 1,0 g K ₂ CO ₃ | ≈ 7,4 mmol |

60

65

Die Komponenten werden bei Raumtemperatur gemischt und 5 Stunden geführt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das reine Produkt, K 54 S_A 54,5 N 81 I.

Beispiel 5

4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-3-trifluormethyl-4-propylbiphenyl

Ansatz:

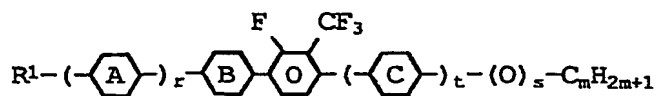
| | | |
|---|---------------------|----|
| 8,0 g (B) | $\approx 0,02$ mol | |
| 2,5 g Kaliumtert.-butylat (KO-tert.Bu) | $\approx 0,02$ mol | |
| 250 g THF abs. | | |
| 13,4 ml n-BuLi | $\approx 0,022$ mol | 10 |
| 2,0 ml Propyliodid | $\approx 0,02$ mol | |
| 2,5 ml DMPU (Dimethylpropylenharnstoff) + 5 ml THF abs. | $\approx 0,02$ mol | |

(B) wird in 250 ml THF abs. gelöst, bei ca. 5°C das KO-tert.Bu zugegeben und das Gemisch auf -95°C abgekühlt. Zwischen -90 und -100°C wird dann das BuLi zugetropft, wobei sich die vorher klare gelbliche Lösung dunkelweinrot färbt. Es werden ca. 15 min nachgerührt, dann bei -85°C bis -90°C eine Lösung von DMPH und Jodpropan in ca. 5 ml THF abs. zugetropft. Anschließend wird innerhalb von 1 h - 2 h auf -40°C erwärmt. Dann wird bei -10°C hydrolysiert (\rightarrow gelb) und angesäuert.

Man erhält nach üblicher Aufarbeitung das reine Produkt, K 53 SA (B) N (18,4) I.

Analog der Beispiele 4 und 5 werden folgende Verbindungen erhalten:

DE 43 38 348 A1



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50












55

60

65

| R ¹ | r | A | B | t | C | s | m | |
|----------------------------------|---|---|---|---|---|---|----|--|
| C ₃ H ₇ | 1 | | | 0 | — | 0 | 5 | |
| C ₃ H ₇ | 1 | | | 0 | — | 0 | 3 | |
| C ₅ H ₁₁ | 1 | | | 0 | — | 0 | 5 | |
| C ₃ H ₇ | 1 | | | 0 | — | 1 | 4 | |
| C ₃ H ₇ | 1 | | | 0 | — | 0 | 3 | |
| C ₃ H ₇ | 1 | | | 0 | — | 0 | 5 | |
| C ₃ H ₇ | 1 | | | 0 | — | 1 | 2 | |
| C ₇ H ₁₅ | 1 | | | 0 | — | 0 | 5 | |
| C ₃ H ₇ | 1 | | | 0 | — | 1 | 2 | |
| C ₃ H ₇ | 0 | — | | 0 | — | 0 | 5 | |
| C ₇ H ₁₅ | 0 | — | | 0 | — | 0 | 8 | |
| C ₇ H ₁₅ | 0 | — | | 0 | — | 1 | 7 | |
| C ₉ H ₁₉ O | 0 | — | | 0 | — | 0 | 8, | K 27 I, |
| C ₈ H ₁₇ O | 1 | | | 0 | — | 0 | 8, | Δε -4,85 K 41 S _C 74 S _A 86 I, Δε -2,47 |

DE 43 38 348 A1

| R ¹ | r |  |  | t |  | s | m | | |
|----------------------------------|---|---|---|---|---|---|----|--------------------------|----|
| C ₉ H ₁₉ O | 1 |  |  | 0 | — | 0 | 8, | K 65 S _C (52) | 5 |
| C ₈ H ₁₇ | 0 | — |  | 1 |  | 1 | 8, | K 54 I, | 10 |
| | | | | | | | | $\Delta\epsilon -4,1$ | |
| C ₈ H ₁₇ O | 0 | — |  | 1 |  | 1 | 8, | K 45 N (15) | 15 |
| | | | | | | | | I, $\Delta\epsilon -3,5$ | |
| C ₈ H ₁₇ | 0 | — |  | 1 |  | 0 | 8 | K 23 I, | 20 |
| | | | | | | | | $\Delta\epsilon -3,84$ | |

Anwendungsbeispiel A

Man stellt ein nematisches flüssigkristallines Medium für ECB-Anzeigen her, bestehend aus:

| | | |
|-------|-------------|----|
| 17,6% | PCH-32 | |
| 16,0% | PCH-301 | |
| 12,0% | PCH-302 | 30 |
| 15,2% | BCH-32 | |
| 11,2% | BCH-52 | |
| 4,0% | CBC-33 | |
| 4,0% | CBC-53 | |
| 10% | BCH-502FCF3 | 35 |

Das so erhaltene Medium weist folgende Eigenschaften auf:

$\Delta\epsilon = -0,53$, $\Delta n = 0,116$
 Klärpunkt: 76°C

Anwendungsbeispiel B

Man stellt ein flüssigkristallines Basismaterial (BM 1) mit einer breiten S_C-Phase her bestehend aus:

| | | |
|-----------|--------|----|
| PYP-907 | 24,75% | 45 |
| PYP-908 | 24,75% | |
| PYP-909 | 24,75% | |
| PYP-907FF | 8,58% | |
| PYP-908FF | 8,58% | 50 |
| PYP-909FF | 8,58% | |

BM 1 weist folgende Phasenübergänge auf:

K 5 S_C 64 S_A 70 N 74 I.

Aus dieser Basismischung werden durch Zugabe von optisch aktiven Dopants und Additiven, welche eine hohe Biaxialität besitzen, ferroelektrische Medien hergestellt, deren Zusammenhang Tabelle I entnommen werden kann:

Tabelle I

| | FLC1 | FLC2 | FLC3 | FLC4 | FLC5 | FLC6 | FLC7 | FLC8 | FLC9 | FLC10 | FLC11 |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| BM1 | 89.5 | 84.0 | 64.0 | 54.6 | 86.4 | 68.5 | 93.5 | 89.5 | 84.0 | 64.0 | 54.6 |
| Dopants: | | | | | | | | | | | |
| IS-4006 | 0.5 | - | 1.0 | - | 0.6 | 1.5 | 1.6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Val-NCB-17 | - | 1.0 | - | 0.5 | - | - | - | - | - | - | - |
| Additive: | | | | | | | | | | | |
| BCH-53FCF3 | 10.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | - | - | - | - | - | - | - |
| MB80.F7F | | | | | 8.0 | | | | | | |
| MB80.5F | | | 10.0 | 9.9 | | 10.0 | | | | | |
| MB70.5F | | | 9.9 | 9.9 | | 10.0 | | | | | |
| MB70.7F | | | 9.9 | 9.9 | 7.0 | 10.0 | | | | | |
| HPH-55NN | | | | | | | 5.0 | | | | |
| CHF1 | | | 0.2 | | | | | | | | |
| T5FF06 | | | | | | | | 10.0 | | | |
| T502FF | | | | | | | | | 10.0 | | |
| T58FF | | | | | | | | | | 10.0 | |
| T5FF5 | | | | | | | | | | | 10.0 |

Die ferroelektrischen Mischungen FLC1 bis FLC11 werden in eine 1,8 μm dicke Testzelle gefüllt und bei 25°C deren Multiplexverhalten bestimmt.

Die einzelnen Mischungen weisen folgende τ -V-Minima auf (Tabelle II):

Tabelle II

| | τ (μ s) | V (v) | |
|-------|-------------------|-------|----|
| FLC1 | 200 | 27,0 | 5 |
| FLC2 | 50 | 30,0 | |
| FLC3 | 168 | 30,0 | 10 |
| FLC4 | 120 | 30,0 | |
| FLC5 | 400 | 30,0 | |
| FLC6 | 38 | 46,0 | 15 |
| FLC7 | 48 | 56,0 | |
| FLC8 | 740 | 25,0 | |
| FLC9 | 380 | 45,0 | 20 |
| FLC10 | 3700 | 20,0 | |
| FLC11 | 270 | 30,0 | 25 |

Die erfindungsgemäßen Mischungen FLC1 bis FLC4 weisen günstiger gelegene τ -V-Minima auf als die entsprechenden Vergleichsmischungen FLC5—FLC11.

Die erfindungsgemäßen Mischungen FLC1 bis FLC4 weisen zudem folgende Eigenschaften auf: 30

FLC 1

C < 25 Sc* 53 SA 64 Ch 66 I

FLC 2

C - 5 Sc* 47 SA 61 Ch 65 I

Ps = 2.1 nC · cm⁻²

Tiltwinkel (20°C): 18°

Schaltzeit (20°C): 141 μ s

FLC 3

C < 0 Sc* 51 SA 71 Ch 87 I

Ps = 6.2 nC · cm⁻² (30°C)

Tiltwinkel (20°C): 18°

Schaltzeit (20°C): 397 μ s

FLC 4

C < 0 Sc* 49 SA 71 Ch 87 I

Ps = 3.4 nC · cm⁻² (45°C)

Schaltzeit: 396 μ s

Beispiel 6

Es wird eine achirale Basismischung hergestellt bestehend aus:

| | | |
|-----------|-------|----|
| PYP-907 | 13,7% | 55 |
| PYP-908 | 13,7% | |
| PYP-909 | 13,7% | |
| PYP-907FF | 4,6% | |
| PYP-908FF | 4,6% | 60 |
| PYP-909FF | 4,6% | |
| MB80.5F | 10,0% | |
| MB70.7F | 10,0% | |
| MB70.5F | 10,0% | |
| BCH53FCF3 | 15,1% | 65 |

Diese Mischung weist folgende Phasenübergänge auf:

K-5 Sc 51 SA 71 N 87 I.

- 5 Durch Dotieren mit verschiedenen Dotierstoffen (z. B. IS-4006 oder Val-NCB-17) erhält man ferroelektrische Mischungen mit günstig gelegenen τ -V-Minima.

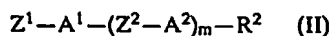
Patentansprüche

- 10 1. 2, 6-disubstituierte Benzotrifluoride der Formel I,

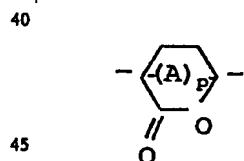


- wobei
MG¹ und MG² jeweils unabhängig voneinander einen mesogenen Rest, einer der Gruppen MG¹ und MG²
20 auch Halogen, -CN, -NCS oder einen Rest R¹, worin
R¹ einen unsubstituierten oder mindestens einfach durch Halogen oder einfach durch Cyano substituierten
Alkyl- oder Alkenylrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte
CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO- oder -S- ersetzt sein können,
L¹ F, CN oder CF₃ bedeuten.

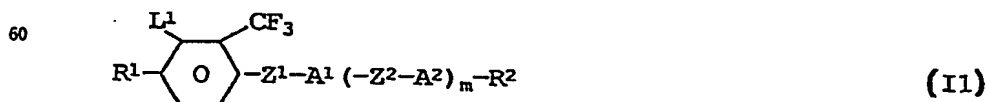
- 25 2. Benzotrifluoride nach Anspruch 1, worin
MG¹ und MG² jeweils unabhängig voneinander einen Rest der Formel II bedeuten,



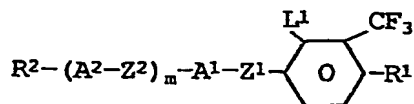
- 30 wobei
R² Halogen, NCS, CN oder einen unsubstituierten oder mindestens einfach durch Halogen oder einfach
durch Cyano substituierten Alkyl- oder Alkylrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen, worin auch eine oder
zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO- oder -S- ersetzt sein
können,
35 A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch 1 bis 2 Fluoratome substituiertes
1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, oder unsubstituiertes
oder durch eine Cyanogruppe substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei CH₂-Gruppen
durch O oder S ersetzt sein können, Thiadiazol-2,5-diyl, 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylen, oder eine Gruppe der
Formel



- bzw. deren Spiegelbild,
worin
50 A -CH₂-, -C(CH₃)₂- oder -CH₂CH₂-, und
p 0 oder 1 bedeuten,
Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-,
-C≡C- oder eine Einfachbindung und
m 0, 1 oder 2
55 bedeuten.
3. Benzotrifluoride nach Anspruch 1 oder 2, worin L¹ F bedeutet.
4. Benzotrifluoride nach Anspruch 2 oder 3 der Formel II,



- 65 worin R¹, R², L¹, A¹, A², Z² und m die angegebene Bedeutung besitzen.
5. Benzotrifluoride nach Anspruch 2 oder 3 der Formel II,

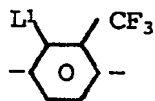


5

worin $R^1, R^2, A^1, A^2, Z^1, Z^2, L^1$ und m die angegebene Bedeutung besitzen.

6. Flüssigkristallines Medium enthaltend mindestens zwei flüssigkristalline Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung enthält, welche ein Strukturelement der Formel III aufweist

10



(III)

15

7. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Benzotrifluorid der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

8. Elektrooptische Anzeige enthaltend flüssigkristallines Medium nach Anspruch 6 oder 7.

20

9. Elektrooptische Anzeigen basierend auf der SSFLC-Technologie mit verbesserter Multiplexierbarkeit und hohem Kontrast enthaltend ferroelektrische Medien mit einer Phasenabfolge $I \rightarrow \text{Ch} \rightarrow \text{S}_A \rightarrow \text{S}_C^*$ und einer Spontanpolarisation zwischen 0.5 und $8 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$, wobei das ferroelektrische Medium besteht aus:

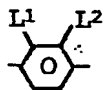
a) einer achiralen smektischen Komponente S mit einer Phasenabfolge $I \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{S}_C, I \rightarrow \text{S}_A \rightarrow \text{S}_C$ oder $I \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{S}_A \rightarrow \text{S}_C$ enthaltend mindestens eine achirale, smektische Verbindung,

25

b) einer chiralen Komponente D enthaltend mindestens einen stäbchenförmigen chiralen Dotierstoff, und

c) einem mesogenen Material B, welches eine hohe Biaxialität induziert, enthaltend mindestens eine mesogene Verbindung, welche eine 2,3-disubstituierte 1,4-Phenylengruppe der Formel

30



35

aufweist, wobei die beiden lateralen Substituenten L_1 und L_2 voneinander verschieden sind und ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus:

F, Cl, CF_3 , CN und OCF_3 .

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.